



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift  
⑩ DE 41 36 413 A 1

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
G 01 N 27/62

②1 Aktenzeichen: P 41 36 413.9  
②2 Anmeldetag: 5. 11. 91  
④3 Offenlegungstag: 6. 5. 93

DE 41 36 413 A 1

⑦1 Anmelder:  
Ratfisch, Werner, Cypress, Calif., US

⑦4 Vertreter:  
derzeit kein Vertreter bestellt

⑦2 Erfinder:  
gleich Anmelder

⑤4 Flammenionisationsdetektor-Vorrichtung

⑤7 Die Erfindung betrifft eine Flammenionisationsdetektor-Vorrichtung, die einen Flammenionisationsdetektor zur Messung der Gesamt-Kohlenwasserstoff-Konzentration in einem Probegas aufweist. Diesem Detektor ist ein weiterer Flammenionisationsdetektor parallel geschaltet, dem seinerseits ein Gaschromatograph vorgeschaltet ist. Im letzteren wird das zu untersuchende Probegas in seine Einzelkomponenten zerlegt und diese nacheinander dem nachgeschalteten Flammenionisationsdetektor zugeführt, der damit die Einzelkomponenten-Kohlenwasserstoff-Konzentration im Probegas mißt.  
Die Meßergebnisse der beiden Flammenionisationsdetektoren werden in einen Rechner eingegeben, der aus diesen Meßwerten die wirkliche Kohlenwasserstoff-Konzentration im Probegas ermittelt und somit eine ständige Korrektur des Ansprech-Faktors der Einzelkomponenten der Gasprobe vornimmt.

DE 41 36 413 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Flammenionisationsdetektor-Vorrichtung mit integrierter Ansprech-Faktor-Korrektur, insbesondere zur Bestimmung der Kohlenwasserstoff-Konzentration eines Probengases, das wenigstens zwei unterschiedliche Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel Methan und Äthan enthält, wobei ein Flammenionisationsdetektor (FID) zum Messen der Gesamtkohlenwasserstoff-Konzentration vorgesehen ist.

Die Anwendung von Flammenionisationsdetektor-Vorrichtungen zur Messung von Kohlenwasserstoff-Konzentrationen in Gasen oder Luft ist bekannt. Ein solcher Detektor umfaßt einen Brenner, in welchem eine Flamme aus einem brennbaren Gemisch aus Brennstoff und Brennluft erzeugt wird. Diesem Brenner wird ein Probengasstrom zugeleitet, welcher die Substanz enthält, deren Konzentration gemessen oder überwacht werden soll. In der Flammenzone des Brenners ist eine Elektrodenanordnung vorgesehen, welche an eine Gleichspannung gelegt ist. Zwischen den Elektroden fließt dann ein Strom, der eine Funktion des Anteils beziehungsweise der Konzentration der zu bestimmenden Substanz, zum Beispiel des Kohlenwasserstoffes in der Probe ist.

In dem Brenner des Detektors werden die Kohlenstoff-Atome, die in den Kohlenwasserstoff-Molekülen gebunden sind, ionisiert. Die Neutralisation der Kohlenstoff-Ionen erfolgt dann unter Aufnahme jeweils eines Elektrons aus der negativ geladenen Elektrodenanordnung.

Kohlenstoff-Atome sind in den Molekülen jedoch in unterschiedlich starker Bindung enthalten. Eine Mehrfachbindung erzeugt ein kleineres elektrisches Signal als eine einfache Bindung. Das bedeutet, daß unterschiedliche Kohlenstoff-Bindungen in den Molekülen bei gleicher Anzahl der Kohlenstoff-Atome unterschiedlich starke elektrische Signale am Kollektor der Elektrodenanordnung.

Solange dem FID eine homogene Kohlenstoff-Verbindung angeboten wird wie zum Beispiel  $\text{CH}_4$ , nachfolgend  $\text{C}_1$  genannt, zeigt der FID bei unterschiedlichen Konzentrationen die richtigen Werte an. Der Ansprechfaktor der angebotenen  $\text{CH}_4$ -Probe bleibt gleich, eben weil nur eine Komponente, nämlich  $\text{CH}_4$  (Methan) im Probengas vorhanden ist.

Enthält das Probengas aber nun ein Gemisch aus zwei Komponenten, zum Beispiel  $\text{CH}_4$  (Methan) und  $\text{C}_2\text{H}_6$  (Äthan), nachfolgend  $\text{C}_1$  und  $\text{C}_2$  genannt, so zeigt der FID bereits dann falsche Werte an, wenn sich bei gleichbleibendem Verhältnis  $\text{C}_1/\text{C}_2$  die Gesamtkonzentration der Summe von  $\text{C}_1 + \text{C}_2$  ändert, wie nachfolgendes Beispiel zeigt.

10 ppm $\text{C}_1$	10 Skalenteile
10 ppm $\text{C}_2$	20 Skalenteile
20 ppm [ $\text{C}_1 + \text{C}_2$ ]	30 Skalenteile

(bezogen auf eine Skala mit 100 Skalenteilen).

Der Analysator des FID zeigt somit 30 ppm Gesamt-Kohlenwasserstoff-Konzentration an, während das Probengas in Wirklichkeit nur 20 ppm  $\text{C}_1 + \text{C}_2$  enthält. Die Komponente  $\text{C}_2\text{H}_6$  (Äthan) hat wegen ihrer zwei C-Atome ein doppelt so großes elektrisches Signal erzeugt als die Komponente  $\text{C}_1\text{H}_4$  (Methan).

Der Ansprech-Faktor von Äthan  $\text{C}_2\text{H}_6$  ist somit zwei,

der von Methan  $\text{C}_1\text{H}_4$  ist eins, weil im ersteren Fall zwei, und im letzteren nur ein C-Atom vorhanden ist.

Wenn sich nun nicht nur die Summe von  $\text{C}_1 + \text{C}_2$  sondern auch noch deren Konzentrationsverhältnis zueinander ändert, wird die Messung noch ungenauer, da bei einer Änderung der Konzentration von  $\text{C}_1$  nur eine einfache Ergebnisänderung erfolgt, während bei einer Änderung der Konzentration von  $\text{C}_2$  eine zweifache Ergebnisänderung stattfindet, weil in einer  $\text{C}_2$ -Konzentration doppelt so viele C-Atome enthalten sind wie in derselben  $\text{C}_1$ -Konzentration.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, die eingangs genannte FID-Anordnung so weiterzubilden, daß Fehlmessungen der vorgeschriebenen Art mindestens im wesentlichen vermieden werden können.

Nach der Erfindung wird dies dadurch erreicht, daß dem FID, der die Gesamt-Kohlenwasserstoff-Konzentration mißt, ein weiterer FID parallel geschaltet ist, dem seinerseits ein Gaschromatograph vorgeschaltet ist und der hierdurch die Einzelkomponenten-Konzentration im Probengas mißt.

Der unterschiedliche Ansprech-Faktor der Einzelkomponenten ist an ihrem unterschiedlichen Ansprech-Signal zu erkennen. Der notwendige Eichkorrektur-Wert wird in den Prozeß-Computer gegeben, der die Gesamtkohlenwasserstoff-Anzeige entsprechend korrigiert.

Zweckmäßigerweise werden die Meßwerte der beiden Flammenionisations-Detektoren an einen Rechner gegeben, der deren Meßwerte zusammenfaßt und den Meßwert des Gesamt-FID's abhängig vom Meßwert des Einzel-FID's korrigiert, zur Feststellung der wahren Kohlenwasserstoff-Konzentration im Probengas.

Eine beispielsweise Ausführungsform der Erfindung wird nachfolgend anhand der Zeichnung im einzelnen erläutert in welcher

Fig. 1a ein Beispiel der Anzeige des FID's zeigt, der die Gesamt-KW-Konzentration im Probengas mißt.

Fig. 1b zeigt ein Beispiel für die Anzeige des FID's, der die Einzelkomponenten-Konzentration der Kohlenwasserstoffe im Probengas mißt.

Fig. 2 zeigt schematisch in Form eines Schaltbildes eine erfindungsgemäße Flammenionisationsdetektor-Vorrichtung.

Fig. 1a zeigt schematisch ein Beispiel einer Anzeige eines Flammenionisationsdetektors, der die Gesamt-Kohlenwasserstoff-Konzentration in einem Probengas mißt, wobei auf der Ordinate die Summe von  $\text{C}_1 + \text{C}_2$  (zum Beispiel Methan + Äthan) in ppm und auf der Abszisse die Zeit in Minuten aufgetragen sind.

Fig. 1b zeigt ein Beispiel einer Anzeige des Flammenionisationsdetektors, dem der Chromatograph vorgeschaltet ist und der die Einzelkomponenten-Konzentration der im Probengas enthaltenen Kohlenwasserstoffe mißt, wobei auf der Ordinate wiederum die Anteile in ppm und auf der Abszisse die Analysenzeit aufgetragen ist, wobei die letztere gewöhnlich zwei Minuten beträgt.

Bei dem in Fig. 1b dargestellten Beispiel beträgt die Konzentration an  $\text{CH}_4$  (Methan) 10 ppm und die Konzentration an  $\text{C}_2\text{H}_6$  (Äthan) 20 ppm. Der Analysenzyklus umfaßt eine Zeit von zwei Minuten.

Fig. 2 zeigt ein Beispiel einer erfindungsgemäßen Flammenionisationsdetektor-Vorrichtung 10 in Form eines schematischen Fluß-Diagrammes.

Das Probengas wird von einer Probengaspumpe 22 angesaugt und über eine Leitung 18 in einem FID 12 beziehungsweise dessen Brenner zugeführt. Dem letzteren wird ferner über eine Leitung 14 ein Brenngas, zum

Beispiel H<sub>2</sub> und über eine Leitung 16 Brennluft zugeführt. In den Leitungen 14, 16, 18 liegt je eine Kapillare 20. Der Pumpe 22 ist ein Strömungsteiler 24 nachgeschaltet, durch den das Probengas kontinuierlich zu und durch die Leitungen 18, 28 geführt wird. An den Strömungsteiler 24 ist ferner eine By-Pass-Leitung 26 angeschlossen.

Von der Leitung 18 und vor deren Kapillare 20 zweigt eine Zweigleitung 28 ab, in der ein Probengasventil 30 und diesem nachgeschaltet eine Proben-Schleife 32 liegen. Von der letzteren aus führt die Zweigleitung 28 zu einem Kolonnen-Umschaltventil 34, durch welches das über die Leitung 28 ankommende Probengas entweder auf eine By-Pass-Leitung 38 oder über eine Leitung 40 auf eine chromatographische Kolonne 36 geschaltet werden kann. Das zu untersuchende Probengas strömt dann vom Umschaltventil 34 zu der chromatographischen Kolonne 36 und von dort über die Leitung 40 und eine Kapillare 20 zu einem FID 46 beziehungsweise zu dessen Brenner, dem außerdem über eine Leitung 42 und eine Kapillare 20 Brenngas, zum Beispiel H<sub>2</sub> sowie über eine Leitung 44 und eine Kapillare 20 Brennluft zugeführt werden.

In FID 12 wird die Gesamt-Kohlenwasserstoff-Konzentration, die im Probengas enthalten ist, gemessen. In der chromatographischen Kolonne 36 wird das zu untersuchende Probengas in seine Einzelkomponenten zerlegt und diese einzelnen Komponenten zum Beispiel Methan und Äthan werden dann zeitlich nacheinander dem FID 46 zugeführt, in welchem somit die Konzentration der einzelnen Komponenten gemessen werden kann, das heißt jede Einzelkomponente wird qualitativ und quantitativ erfaßt.

Die Meßwerte des FID 12 werden über eine elektrische Leitung 48 und die Meßwerte des FID 46 werden über eine elektrische Leitung 50 einem Rechner 52 zugeführt, der die beiden Meßwerte verarbeitet und die wahre Gesamt-Kohlenwasserstoff-Konzentration im untersuchten Probengas anzeigt.

Mit anderen Worten, der vom FID 12 gelieferte Meßwert, der die vorläufige Gesamt-Kohlenwasserstoff-Konzentration im Probengas angibt, wird im Rechner 52 korrigiert abhängig von den Meßwerten, die der FID 46 liefert, der die Einzelkomponenten-Kohlenwasserstoff-Konzentration mißt.

Die Funktionen und Arbeitsweisen des Probenventils 30, das den Probengasstrom nur ein- oder abschaltet, der Proben-Schleife 32, des Kolonnen-Umschaltventiles 34 und der chromatographischen Kolonne 36 sind bekannt und werden daher hier im einzelnen nicht beschrieben. Die Proben-Schleife 32 enthält die Gasprobe für den Chromatographen.

Die erfindungsgemäße Flammenionisationsdetektor-Vorrichtung ermöglicht es somit in einem Probengas, das mehr als einen Kohlenwasserstoff enthält, die wirkliche Kohlenwasserstoff-Konzentration zu messen und festzustellen.

#### Patentansprüche

1. Flammenionisationsdetektor-Vorrichtung, insbesondere zur Bestimmung der Kohlenwasserstoff-Konzentration eines Probengases, das mehr als einen Kohlenwasserstoff enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Flammenionisationsdetektor (12) zur Messung der Gesamt-Kohlenwasserstoff-Konzentration vorgesehen ist und daß zu diesem Detektor ein weiterer Flammenionisationsdetektor

(46) parallel geschaltet ist, dem seinerseits ein Gaschromatograph (36) vorgeschaltet ist und der die Einzelkomponenten Kohlenwasserstoff-Konzentration im Probengas mißt.

2. Flammenionisationsdetektor-Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Meßwerte der Flammenionisationsdetektoren (12) und (46) an einen Rechner (52) gegeben werden, der aus diesen Meßwerten die wahre Gesamt-Kohlenwasserstoff-Konzentration im Probengas ermittelt.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

FIG. 1a

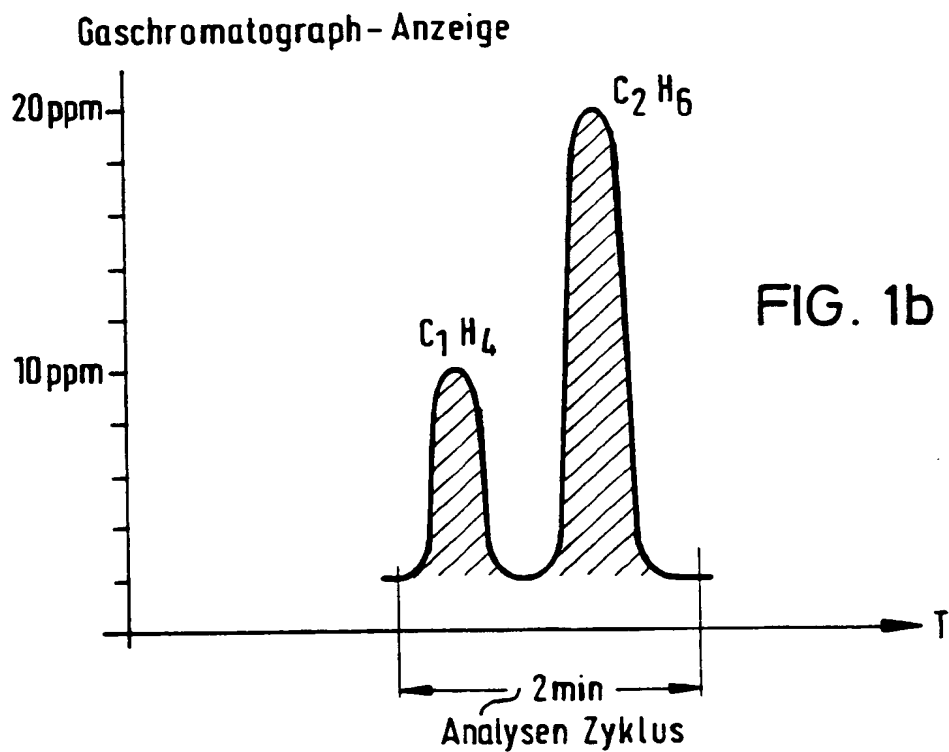
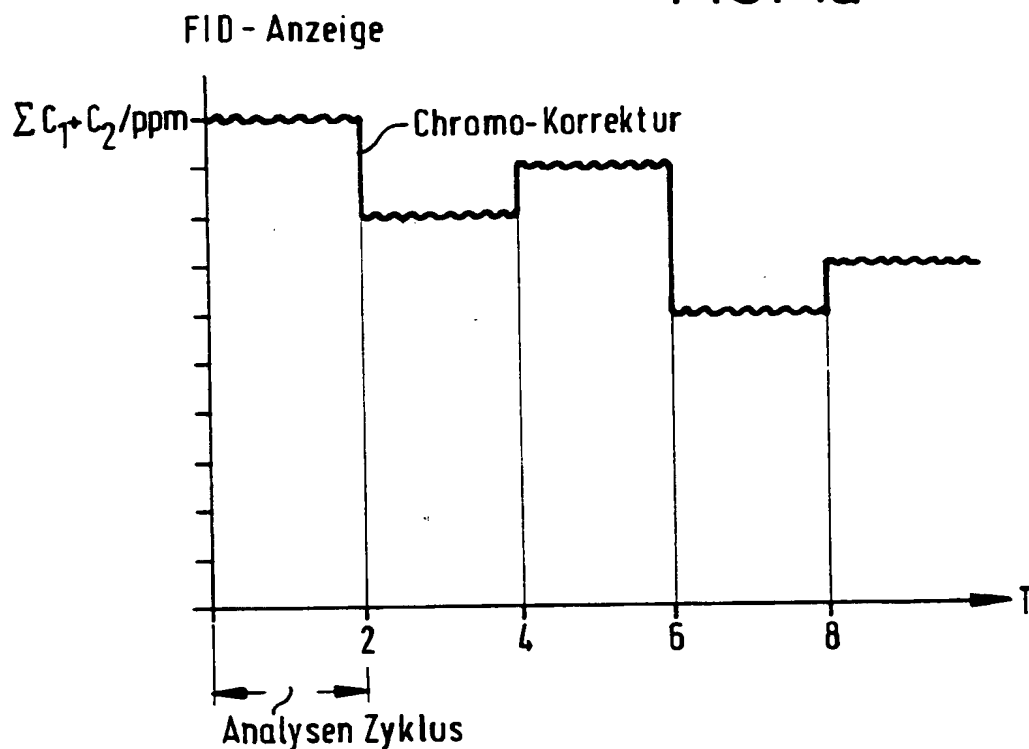


FIG. 1b

FIG. 2

